

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-508027

第3部門第2区分

(43) 公表日 平成7年(1995)9月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
A 6 1 K 7/00	J	9051-4C	
7/02		9051-4C	
7/06		8615-4C	
7/16		9284-4C	
7/42		9284-4C	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-503689	(71) 出願人	ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)5月11日	(72) 発明者	カマー, カンタ アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セントポール, ポスト オフィス ボックス 33427 (番地なし)
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)11月14日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(86) 国際出願番号	PCT/US 93/04422		
(87) 国際公開番号	WO 93/23009		
(87) 国際公開日	平成5年(1993)11月25日		
(31) 優先権主張番号	881, 946		
(32) 優先日	1992年5月12日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP, KR		

最終頁に続く

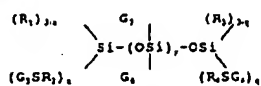
(54) 【発明の名称】 化粧品及びパーソナルケア製品におけるポリマー

(57) 【要約】

式 (I) のビニル-シリコーングラフト又はブロック
コポリマーを含む化粧品製剤を提供する。

請求の範囲

1. 次式のグラフト又はブロックポリマーを含んで成る化粧品製剤



(式中、 G_1 は一価の成分であって、独立して、アルキル、アリール、アルカリール、アルコキシ、アルキルアミノ、フルオロアルキル、水素及び-2SAより成る群から選ばれる同一又は異なるものであり；

Aは重合したフリーラジカル重合性モノマーより本質的に成るビニルポリマーセグメントであり；

Zは二価の連結基であり；

G_2 は一価の成分であって、独立して、アルキル、アリール、アルカリール、アルコキシ、アルキルアミノ、フルオロアルキル、水素及び-2SAより成る群から選ばれる同一又は異なるものであり；

G_1 はAを含んで成り；

G_2 はAを含んで成り；

R₁ は一価の成分であって、独立して、アルキル、アリール、アルカリール、アルコキシ、アルキルアミノ、フルオロアルキル、水素及びヒドロキシルより成る群から選ばれる同一又は異なるものであり；

R₂ は独立して同一又は異なってよく、そして二価の連結基を成らし；

R₁ は一価の成分であって、独立して、アルキル、アリール、ア

ルカリール、アルコキシ、アルキルアミノ、フルオロアルキル、水素及びヒドロキシルより成る群から選ばれる同一又は異なるものであり；

8. G_1 がC₁₋₁₈アルキル、フルオロアルキル及びフェニルより成る群から選ばれる、請求項1記載の製剤。

9. yが約10〜約270に範囲する整数である、請求項1記載の製剤。

10. yが約40〜約270に範囲する整数である、請求項1記載の製剤。

11. 前記製剤が肌清浄製剤である、請求項1記載の製剤。

12. 前記製剤がヘアケア製剤である、請求項1記載の製剤。

13. 前記製剤がヘアコンディショニング製剤である、請求項1記載の製剤。

14. 前記製剤が肌保湿化製剤である、請求項1記載の製剤。

15. 前記製剤が口腔衛生製剤である、請求項1記載の製剤。

16. Aが1〜18個の炭素原子を有するアルキルアルコールより成る群から選ばれるアルコールのアクリル酸又はメタクリル酸エステルより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

17. Aが1〜8個の炭素原子を有するアルキルアルコールより成る群から選ばれるアルコールのアクリル酸又はメタクリル酸エステルより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

18. Aがイソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、1-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、1-ブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、1-プロピル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレ

ルカリール、アルコキシ、アルキルアミノ、フルオロアルキル、水素及びヒドロキシルより成る群から選ばれる同一又は異なるものであり；

R₂ は独立して同一又は異なってよく、そして二価の連結基を成らし；

xは0〜3の整数であり；

yは5以上の整数であり；

qは0〜3の整数であり；

ここで下記の少なくとも一が真である；

qは少なくとも1の整数である；

xは少なくとも1の整数である；

G_1 は少なくとも1つの-2SA成分を含んで成る；及び

G_2 は少なくとも1つの-2SA成分を含んで成る。

2. R₁ が、C₁₋₁₈アルキル及びヒドロキシルより成る群から選ばれる、請求項1記載の製剤。

3. R₂ が、C₁₋₁₈アルキレン、アリーレン、アルカリレン及びアルコキシアルキレンより成る群から選ばれる、請求項1記載の製剤。

4. R₂ が、C₁₋₁₈アルキル及びヒドロキシルより成る群から選ばれる、請求項1記載の製剤。

5. R₂ がC₁₋₁₈アルキレン、アリーレン、アルカリレン及びアルコキシアルキレンより成る群から選ばれる、請求項1記載の製剤。

6. ZがC₁₋₁₈アルキレン、アルカリレン、アリーレン及びアルコキシアルキレンより成る群から選ばれる、請求項1記載の製剤。

7. G_1 がC₁₋₁₈アルキル、フルオロアルキル及びフェニルより

成る群から選ばれる、請求項1記載の製剤。

19. Aが、カチオン、アニオン、非イオン又は両性物質の親水性不飽和モノマーより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

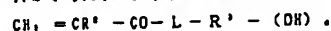
20. Aが、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリロニトリル、クロトン酸、アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N-ヒューベルアクリルアミド及びメタクリロニトリルより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

21. Aが、無水コハク酸、無水フタル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート及びヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

22. Aが、ポリ(スチレン)、ポリ(α-メチルスチレン)、ポリ(ビニルトルエン)、ポリ(オキシアルキレン)及びポリメチル(メタ)アクリレートマクロモノマーより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

23. Aが、ヒドロキシル、アミノ(第一、第二及び第三)及びイオン基より成る群から選ばれる少なくとも1個の極性の高い基を有するアクリル酸又はメタクリル酸モノマーより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

24. Aが、次式により表わされるモノマー

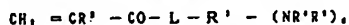


(式中、R¹ = H、メチル、エチル、シアノ又はカルボキシメチル

; $L = -O, -NH$; $d = 1 \sim 3$, そして R^1 は 1~12個の炭素原子を含む価数 $d+1$ の炭化水素基である) より成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

25. Aが、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシメチル)エタンモアクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド及びヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

26. Aが、次式により表わされるモノマー



(式中、 $R^1 = H$, メチル, エチル, シアノ又はカルボキシメチル;

$L = -O, -NH$;

$d = 1 \sim 3$,

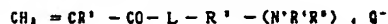
R^2 は 1~12個の炭素原子を含む価数 $d+1$ の炭化水素基; そして

R^3 及び R^4 は H もしくは 1~12個の炭素原子のアルキル基であるか、又は一緒に炭素環もしくは複素環を構成している) より成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

27. Aが、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イ

ソプロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド及び4-メチル-1-アクリロイル-ピペラジンより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

28. Aが、次式により表わされるモノマー



(式中、 $R^1 = H$, メチル, エチル, シアノ又はカルボキシメチル;

$L = -O, -NH$;

$d = 1 \sim 3$,

R^2 は 1~12個の炭素原子を含む価数 $d+1$ の炭化水素基; そして

R^3 及び R^4 は H もしくは 1~12個の炭素原子のアルキル基であるか、又は一緒に炭素環もしくは複素環を構成しており;

R^5 は H 又は 1~12個の炭素原子のアルキル基であり; そして

Q は有機又は無機アニオンである) より成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

29. Aが、2-N, N, N-トリメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリレート、

2-N, N, N-トリエチルアンモニウムエチル(メタ)アクリレート、

3-N, N, N-トリエチルアンモニウムプロピル(メタ)アクリレート、

N(2-N', N', N'-トリメチルアンモニウム)エチル(メタ)アクリルアミド、

及びN-(ジメチルヒドロキシエチルアンモニウム)プロピル(メタ)アクリルアミド、

より成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを

含んで成る、請求項1記載の製剤。

30. 前記対イオンが、クロリド、ブロミド、アセテート、プロピオネート、ラウレート、パルミテート及びステアレートより成る群から選ばれる、請求項1記載の製剤。

31. Aが、メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

32. Aが、ビニルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びアリルオキシペンゼンスルホン酸より成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

33. Aが、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルベンズイミダゾール、ビニルアズラクトン、N-ビニルピロリドン及びビニルフランより成る群から選ばれる重合したフリーラジカル重合性モノマーを含んで成る、請求項1記載の製剤。

明 細 書

化粧品及びパーソナルケア製品におけるポリマー

技術分野

本発明は化粧品製剤に関する。より詳しくは、本発明はビニルシリコングラフト又はブロックコポリマーを含む化粧品製剤に関する。

背景技術

化粧品は肌、毛髪、歯及び爪に、洗浄の目的のため、並びに/又はこれらの個体の表面を有害な外生作用から守るため、並びにこれらの表面に視覚的魅力を供するために塗布される。身体を清浄に保つことは間違いなく人体の衛生の第一、且つ最も主要たる要望であり、従って化粧品の主目的の一つである。他の目的はかかる人体の表面を保護することにある。消毒剤は有害な細菌及び菌類を破壊することによって肌を守る。その他の調製品は肌を有害な外生因子との接触から隔離することによって予防的に働く。

典型的なスキンプロテクターは、肌を有害な外生因子に暴露する前に塗布する。実際には、かかるプロテクターは有害因子に対して完全に不透過性であるか又は有害な刺激を致傷する成分を誘導さえもする目に見えないおおいとして働く。スキンプロテクターはその特定の目的、例えば化学薬品(危険化学薬品、洗浄液、等)に対する保護、塵及び肥、ケール及び潤滑剤に対する保護; 物理因子(紫外線及び熱)に対する保護; 機械的損傷に対する保護(潤滑剤及びマッパージ調製品); 並びに昆虫忌避に従って分類される。

基礎化粧品の上記の目的に加えて、休息又は身体の濡れの抑制も

人体の衛生の非常に重要な要素であり、それ故これも基礎化粧品の機能である。かかる基礎化粧品の特定の例は、例えば肌の清浄に与る石けん、清浄剤、クレンジングローション等；毛髪の清浄及び保護に与るシャンプー、コンディショナー等；口腔衛生に与るトゥースペースト、トゥースクリーム等；肌を化学薬品、塵及び泥、紫外線、昆虫及び環境に存在しているその他の有害な因子から効果的に守るクリーム、エマルジョン、サンスクリーン調製品、日焼け予防調製品、潤滑及びマッサージ用調製品、昆虫忌避調製品等である。細菌作用を排除することにより及び／又は皮膚上の医薬品を保持せしめることにより休息又は人体の濡れを改善又は排除する制汗剤、足の臭い消し、マウスウォッシュ等も基礎化粧品のカテゴリー内にある。

化粧品の他のカテゴリーは「装飾品」である。装飾品は、それらが肌を可能な限り保護してはならないことのみで肌の健康に与る。これらの製品は小さなしみ又は老化の徴候をかくすために用いられる。それらは手入れの行き届いた外観を作り出すために、及び社会に悪い印象を与えない要望を免避するためにも用いられている。装飾化粧品は皮膚手段を構成しているか（これにおいては、その調製品は肌、爪もしくは毛髪に塗布する）又は単純な外見の要因では排除されない永久手段を構成してよい。それらの唯一の目的は外観の改変であり、例えば肌及び爪の着色用調製品、肌の欠点及び照りをマスクする調製品、永久効果を有する及び有さない毛髪グルーミング剤、等である。顔に適用するのに有用な装飾化粧品の特定の例はメーキャップ化粧品、例えばファンデーション、リップスティック、ルージュ、アイライナー、マスカラ、アイシャドウ、アイブローペンシル、マニキュア、フェースパウダー等としても知られている。毛髪に適用するのに有用な化粧品にはヘアーオ

イル、ヘアークリーム、ヘアーラッカー、ヘアーローション、ヘアー染料及びブリーチ、パーマントウェーブ溶液等が含まれる。肌ブリーチング調製品及び脱毛調製品も肌の魅力を高めるうえでのその役割を理由に装飾化粧品と考えられる。

1971年2月18日公開のPlueddemannの米国特許第3,563,941号は化粧品組成物において有用なシリコン改質カルナバワックスの調製品を開示している。1972年2月8日承認のWohrlokの米国特許第3,641,239号はリップスティックの如きの化粧製品におけるシリコンワックスの利用を開示している。シリコンワックスは、定義の通り、シリコン鎖の中にカルナバワックス、炭化水素、フェニル又はシルフェニレン基を含むオルガノシロキサンコポリマーである。

1981年3月19日承認のKellの米国特許第4,268,489号はポリジオルガノシロキサン-ポリオキシアルキレンコポリマー及び揮発性シリコンを含む制汗エマルジョンを開示している。1985年7月30日公開のKellの米国特許第4,532,132号及び1982年1月19日公開のStarchの米国特許第4,311,695号は肌のケア/パーソナルケア製品におけるオルガノシロキサン-ポリオキシアルキレンコポリマーの利用を開示している。

シロキサン（例えば、1985年8月28日承認のOpplingerの米国特許第3,208,911号）及びシロキサン含有ポリマーはヘアーコンディショニング製剤におけるその用途についても教示されている。1990年2月20日承認のBollich, Jr.らの米国特許第4,802,499号はヘアーケア組成物における硬質シリコンポリマーの利用を述べている。1990年11月20日承認のGrellierらの米国特許第4,971,786号はヘアーコンディショニング又はシャンプー/コンディショナー製剤におけるジメチルシロキサン/3-ヒドロキシプロピルメチルシロキ

サンのエトキシ化コポリマーの利用を述べている。1989年6月13日承認のYamamotoらの米国特許第4,839,187号及び1975年12月23日承認のCheesmanらの米国特許第3,928,558号は、ヘアーケア製品における、ポリエーテルシロキサンコポリマーと、界面活性剤及び水又は水/エタノール可溶性ポリマーとの混合物の利用を述べている。1987年3月31日承認のKollmeierらの米国特許第4,854,181号は、ベータイン置換基を含むオルガノポリシロキサンを述べている。ヘアーケア製剤の中に用いたとき、これらの化合物は良好なコンディショニング、アニオン成分との相溶性、毛髪独立体及び弱い肌刺激を供すると言われている。1986年1月7日承認の米国特許第4,563,347号は、毛髪に対する付着性を供する置換基を含むシロキサン成分を含むヘアーコンディショニング製剤に関する。1981年10月9日公開のライオン社の日本国公開公報第58-129,300号は、アクリル系樹脂と共にオルガノポリシロキサンオキシアルキレンコポリマーを含むシャンプーコンディショナー製剤に関する。1980年1月22日承認のMorlinoの米国特許第4,185,087号は、優れたヘアーコンディショニング特性を有する言われているトリアルキルアミノヒドロキシオルガノシリコン化合物の四級窒素誘導体を述べている。1984年10月30日承認のHirotaらの米国特許第4,479,893号はリン酸エステル界面活性剤及びシリコン誘導体（例えばポリエーテル又はアルコール改質型）を含むシャンプー/コンディショナー製剤を述べている。1976年3月18日承認のKorkisの米国特許第3,957,970号においてはシャンプーにおけるポリエーテル改質型ポリオキサンの使用も開示されている。

シロキサン誘導体材料もヘアースタイリング製剤において使用されている。1988年3月17日承認のHomanらの米国特許第4,744,978号は、カルボキシ官能ポリジメチルシロキサンと、アミン又はアンモ

ニウム基を含むカチオン有機ポリマーとの組合せを含むヘースタイルング製剤（例えばヘースプレー）を述べている。ポリジオルガノシロキサンとカチオン有機ポリマーとを含むヘースタイルング製剤は、1988年3月28日承認のGeeらの米国特許第4,733,877号及び1988年2月16日承認のCornwalliらの米国特許第4,724,851号において教示されている。1979年12月27日公開のライオン社の日本国公開公報第56-082,811号は、両性アクリル系樹脂、ポリオキシアルキレン-炭性オルガノポリシロキサン及びポリエチレングリコールを含んで成るヘアーセット製剤を述べている。1984年9月5日公報のCentrelliらの欧州特許出願第117,380号は、少なくとも一の窒素-水素結合を有するシロキサンポリマー、界面活性剤、並びにコンディショナー及びヘースタイルング助剤の両者として働く可溶化チタネート、ジルコネート又はゲルマネートを含む製剤を開示している。

1991年2月13日公開のBollichらの欧州特許出願第412,704号は、1991年1月18日公開のKawaguchiらの欧州特許出願第408,311号、及び1991年2月13日公開のTorgersonらの欧州特許出願第412,707号はヘアーケア製剤におけるシリコングラフト型アクリレートコポリマーの利用を提唱している。1981年1月29日承認のMitraらの米国特許第4,088,508号はヘアーケア組成物における非膨圧性ポリシロキサングラフト型コポリマーの利用を述べている。

1991年10月29日公開のSuzukiらの米国特許第5,081,481号は化粧品製剤におけるアクリル-シリコングラフトコポリマーの利用を開示している。これらのコポリマーは（メタ）アクリレートモノマーとモノ（メタ）アクリレート末端型ポリジオルガノシロキサンとのフリーラジカル重合により調製され、これによりポリジオルガノシロキサン鎖がグラフトされている（メタ）アクリレート主鎖を有

するコポリマーが得られている。高分子量であるポリジオルガノシロキサンは一般に完全には反応しない。従って、上記の開示方法で調製されたコポリマーは未グラフトのポリジオルガノシロキサンを含む。遊離なポリジオルガノシロキサンと無シリコンポリマーの存在は、所望の溶解、例えば低沸点シリコン油、例えば重合の度合いの低いポリジメチルシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン (D₄)、デカメチルシクロペンタシロキサン (D₅)、フェニルペンタメチルジシロキサン及びフェニルペンタメチルジシロキサン等の中での不溶性を招いてしまう。コポリマーの中へのシリコンマクロマーの少ない組込みは化粧品に所望される特性に対する有害な作用を及ぼしてしまう。更に、ヘキサメチルトリシロキサン (D₃) のアニオン重合により調製されるシリコンマクロマーは一定の経路からしか入手できず、且つ高価な商品である。

本出願人に譲渡された1991年7月18日公開のXaniner らの米国特許第5,032,460号は、ビニルシリコンコポリマーの調製を開示しており、それは連鎖移動剤としてのメルカプト官能シリコン化合物の利用及び様々な感圧接着剤のための剥離コーティングとしてのその利用を包括している。1991年1月22日公開のSageらの米国特許第4,987,180号は、エマルジョン重合法を利用するビニルシリコンコポリマーの調製及び布帛仕上げ剤としてのその利用を開示している。これらのコポリマーは、アクリレート類がグラフトされている。シリコン主鎖、即ち、上記の欧州特許出願第408,311号；欧州特許出願第412,707号及び米国特許第5,061,481号に開示のものとは逆の分子配列のものを含んで成る。米国特許第5,032,460及び4,987,180号に開示のコポリマーはエチレン系不飽和モノマーと連鎖移動剤としてのメルカプト官能シリコンとのフリーラジカル重合によって調製される。米国特許第5,032,460号に開示の数多

くの文献はメルカプト官能シリコン化合物の調製を述べている。

発明の開示

簡単に調製され、且つ化粧品製剤における使用にとって経済的なポリマーについての要求がある。慣用のメーキャップ化粧品の場合、その製剤は使用に基づく良好な感覚を供すべきであり、そして十分に耐水性、且つ耐磨耗性である化粧膜を供すべきである。口腔衛生における使用のためのパーソナルケア製品の場合、この製剤は、細菌の歯の表面への付着を防ぐような歯の上に滑らかで薄い被膜を供すべきである。ヘアケア製剤においては、その製剤は輝き、光沢、コンディショニング及びスタイル保持力を、こわばった、又は粘着性の感触抜きで毛髪に供すべきである。モイステライザー又はその他の肌トリートメントの場合においては、その製剤は肌を介する水分の蒸発を抑えることによって水分保持特性を供すべきであり、そして優れた水及び油忌避力並びにメーキャップの保持力を供すべきである。

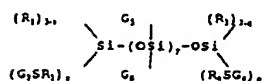
本発明は、シリコンポリマーセグメントとビニルポリマーセグメントとを含んで成るビニルシリコングラフト又はブロックコポリマーを含む化粧品及びパーソナルケア製剤に関する。このブロック又はグラフトコポリマーはメルカプト官能シリコン連鎖移動剤とビニルモノマーとのフリーラジカル重合によって調製される。

本発明に係る製剤は効果的な水分バリアーであり、そして肌の天然水分を保持するのに役立つ。それらは使用に基づく良好な感覚を、優れた水忌避力、油忌避力及び良好なメーキャップの保持力と共に、化粧品、例えばファンデーション、リップスティック、ルージュ等の中に用いたときに供しもある。人体衛生、並びにパーソナルケア製品、例えば制汗剤、デオドラント、トウスペーススト等におい

ては、これらのポリマーは滑らかな耐水膜を供し、これは細菌の増殖を防ぐ。ヘアケア化粧品製剤に用いたとき、これらのコポリマーは優れた輝き、光沢、コンディショニング及びスタイル保持力を、こわばった、及び粘着性の感触抜きで供する。

詳細な説明

本発明の製剤において用いるコポリマーはグラフト又はブロックコポリマーのいずれかであり、そして下記的一般式により表わされる。



ここで、G₁は一価の成分を表わし、これは独立して、アルキル、アリール、アルカリール、アルコキシ、アルキルアミノ、フルオロアルキル、水素及び-ZSAより成る群から選ばれる同一又は異なるものであってよく；Aは重合したフリーラジカル重合性モノマーより本質的に成るビニルポリマーセグメントを表わし、そしてZは二価の連結基である。有用な二価の連結基は、限定することなく、下記のものに含まれる：C₁～C₁₀アルキレン、アルカリーレン、アリーレン及びアルコキシアルキレン。好ましくは、Zは商業的入手性の理由からメチレン及びプロピレンより成る群から選ばれる。

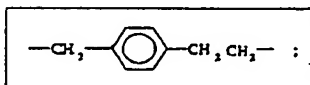
G₂は一価の成分を表わし、これは独立して、アルキル、アリール、アルカリール、アルコキシ、アルキルアミノ、フルオロアルキル、水素及び-ZSAより成る群から選ばれる同一又は異なるものであってよく；

G₂はAを含んで成り；

G₂はAを含んで成る。

R₁は一価の成分を表わし、これは独立して、アルキル、アリール、アルカリール、アルコキシ、アルキルアミノ、フルオロアルキル、水素及びヒドロキシルより成る群から選ばれる同一又は異なるものであってよい。好ましくは、R₁は一価の成分であって、独立して、商業的入手性の理由のためC₁～C₁₀アルキル及びヒドロキシルより成る群から選ばれる同一又は異なるものを表わしうる。

R₂は独立して同一又は異なるものであってよく、そして二価の連結基を表わす。適当な二価の連結基には、限定することなく、以下のものが含まれる：C₁～C₁₀アルキレン、アリーレン、アルカリーレン及びアルコキシアルキレン。好ましくは、R₂は、化合物の合成のし易さに基づき、C₁～C₁₀アルキレン及びC₁～C₁₀アルカリーレンより成る群から選ばれる。最も好ましくは、R₂は-CH₂、-1,3-プロピレン及び

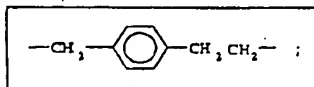


より成る群から選ばれる。

R₂は一価の成分を表わし、これは独立して、アルキル、アリール、アルカリール、アルコキシ、アルキルアミノ、フルオロアルキル、水素及びヒドロキシルより成る群から選ばれる同一又は異なるものであってよい。好ましくは、R₂は一価の成分であって、独立して、商業的入手性の理由のためC₁～C₁₀アルキル及びヒドロキシルより成る群から選ばれる同一又は異なるものを表わしうる。最も好ましくは、R₂はメチルである。

R₂は独立して同一又は異なるものであってよく、そして二価の

連結基を表わす。適当な二箇の連結基には、限定することなく、以下のものが含まれる： $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、アリーレン、アルカリーレン及びアルコキシアルキレン。好ましくは、 R_1 は、化合物の合成のし易さに基づき、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン及び $C_1 \sim C_{10}$ アルカリーレンより成る群から選ばれる。最も好ましくは、 R_1 は $-CH_2-$ 、 $1,3$ -プロピレン及び



より成る群から選ばれる。

x は0～3の整数である。

y は5以上の整数である。好ましくは、 y は、約750～約20,000に範囲する分子量を有するシリコンセグメントを供するため、約10～約270に範囲する整数である。最も好ましくは、 y は約40～約270に範囲する整数である。

q は0～3の整数である。

ここで、下記の少なくとも一が真実である：

q は少なくとも1の整数である；

x は少なくとも1の整数である；

G_1 は少なくとも一の-ZSA成分を含んで成る；

G_2 は少なくとも一の-ZSA成分を含んで成る。

前記した通り、 A は重合したフリーラジカル重合性モノマーより成るビニルポリマーセグメントである。 A の選択は典型的にはその製剤の意図なる用途に基づき、そしてそのコポリマーはその意図する目的を達しめるための性質を有さねばならない。 A がブロックコポリマーの場合においてブロックを含んで成るなら、 AB 及び ABA 構

造体を有するポリマーが、メルカプト官能基-SHがメルカプト官能シリコン化合物の末端官能原子の一方又は両者のそれぞれに付加されているかどうかによって獲得されるであろう。ビニルポリマーブロック又はセグメント、対、コポリマーのシリコンセグメントに対する重量比は変更してよい。好適なコポリマーは、そのコポリマーが個々のポリマーセグメントそれぞれに固有の性質を有しながら、低粘性のシリコン油及び/又は低沸点油の中での全ポリマー溶解性を保持し続けるように、ビニルポリマーセグメント、対、シリコンセグメントの重量比が約98：2～40：60であるものである。

Aセグメントモノマー成分

本明細書で A により表わされているビニルポリマーセグメントを形成するために用いられているモノマー（以降、「 A モノマー」）の例はアルキルアルコールの低級～中級アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである。かかるアルコールの特定の例には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1,1-ジメチルエタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-ヘキサノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、シクロヘキサノール、2-エチル-1-ブタノール、3-ペンタノール、ベンジルアルコール、2-オクタノール、8-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、3,5-ジメチル-1-ヘキサノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、1-デカノール及び1-ドデカノール等が含まれる。好ましくは、アルコールは1～18個の炭素原子を有し、そしてより好ましくは1～12個の炭素原子を有し、炭素原子の平均数は

約4～18個である。やや少量の共重合性スチレン、ビニルエステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、その他のアクリロイルモノマー等を利用してよい。かかるモノマーは当業界に公知であり、そして数多くが市販されている。特に好適なモノマーにはイソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、1-ペンチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、1-ブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、1-ブチル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等、及びそれらと上記に規定したモノマーとの混合物が含まれる。

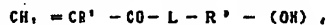
A モノマーとして有用な極性モノマーの代表例には、ラジカル重合を通じて重合性であるカチオン、アニオン、非イオン又は両イオン性の親水性不飽和モノマーが含まれる。かかる極性モノマーの例にはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ビニル酢酸、アクリロニトリル、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、クロトン酸、アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド、 N -1-ブチルアクリルアミド、メタクリロニトリル等が含まれる。

モノマーは、不飽和多元酸無水物、例えば無水コハク酸、無水フタル酸、無水4-メタクリルオキシエチルトリメリチン酸（4-META）等と、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等との半エステルでもありうる。更に、以降に定

義するポリマー性モノマー又はマクロモノマーもモノマーとして有用である。かかるポリマー性モノマーの代表例はポリ（スチレン）、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリ（ビニルトルエン）、ポリメチル（メタ）アクリレート及びポリ（オキシアルキレン）マクロモノマーである。

好適な代表例には極性の高いアクリル酸メタクリル系モノマーも含まれる。本明細書で定義する極性の高いモノマーは、少なくとも1個の極性の高い基、例えばヒドロキシ（OH）、アルコキシ、アミノ（第一、第二及び第三）、イオン基（例えば四級アンモニウム、カルボン酸塩、スルホン酸塩等）及びアルケニル複素環を有するアクリル系又はメタクリル系モノマーである。

ヒドロキシ基含有モノマーの場合においては、かかるモノマーは次式により、より詳しく表わされる：



ここで、 $R^1=H$ 、メチル、エチル、シアノ又はカルボキシメチル、 $L=O$ 、 $-NH$ 、 $d=1 \sim 3$ 、そして R^2 は1～12個の炭素原子を含む価数 $d+1$ の炭化水素基である。このクラスにおける好適なモノマーは、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシメチル）エタンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、 N -ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド及びヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミドである。

極性の高いモノマーはアルコキシ置換化（メタ）アクリレート、又は（メタ）アクリルアミド、例えばメトキシエチル（メタ）アクリレート、2（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレー

ト、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート又はポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートでもある。

極性の高いモノマーを含むアミノ基は次式により表わされる：



ここで、 R^1 、 L 、 R^2 及び d は前記した通りであり、そして R^3 及び R^4 はH又は1～12個の炭素原子のアルキル基であるか、又は一緒になって炭素環もしくは複素環を構成している。このクラスの好適なモノマーはアミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド及び4-メチル-1-アクリロイル-ピペラジンである。

置換又は未置換のアンモニウム基を有するモノマーは次の一般式により表わされる：



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 L 及び d は前述の通りであり、そして式中 R^5 はH又は1～12個の炭素原子のアルキル基であり、そしてQは有機又は無機アニオンである。かかるモノマーの好適な例は、2-N、N、N-トリメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリレート、2-N、N、N-トリエチルアンモニウムエチル(メタ)アクリレート、3-N、N、N-トリエチルアンモニウムプロピル(メタ)アクリレート、N(2-N、N、N-トリメチルアンモニウム)エチル(メタ)アクリルアミド、N-(ジメチルヒドロキシエチルアンモニウム)プロピル(メタ)アクリルアミド等(ここでその対イオンはクロリド、ブロミド、アセテート、プロピオネート、ラウレート、パルミテート、ステアレート等である)。

又は(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリルアミドの上述のアミノ誘導体のプロパンスルホンとの改質産物である。このモノマーは有機又は無機対イオンのN、N-ジメチルジアルキルアンモニウム塩でもありうる。

アンモニウム基含有ポリマーは、ポリマーのアミノ基を有機酸又は無機酸により、懸垂アミノ基が実質的にプロトン化するpHまで酸化性することによっても調製できうる。全体的に置換されたアンモニウム基含有ポリマーは、上記のアミノポリマーをアルキル化性基でアルキル化することによって調製することができ、この方法は Menshutkin 反応として当業界に公知である。

極性の高いAモノマーはスルホン酸基含有モノマー、例えばビニルスルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸等であってもよい。これらのモノマーはプロトン化酸性形態のモノマーとして利用でき、対応のポリマーは塩形態のポリマーを供するよう有機又は無機塩基で中和される。

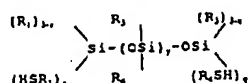
極性の高いモノマーはその他のアルケニル複素環、例えばビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルベンズイミダゾール、2-エチニル-4、4-ジメチル-1,3-オキサソリン-5-オン(ビニルアズラクトン)、N-ビニルピロリドン(NVP)、ビニルフラン等である。これらの複素環モノマーは極性基体との水素結合のための部位を供し、且つ得られるポリマーのかかる基体に対する接着力を高める。

本発明の製剤において用いるためのポリマーはメルカプト官能シリコーン連鎖移動剤を用いてビニル-シリコーンコポリマーを重合することによって調製される。「メルカプト官能シリコーン化合物」、「メルカプト官能シリコーン連鎖移動剤」及び「メルカプト官能シ

リコーン巨大分子連鎖移動剤」は全体を通じて同義語として用いている。反応は、メルカプト官能シリコーンとビニルモノマーとのフリーラジカル重合を含んで成る。

メルカプト官能シリコーン連鎖移動剤

ビニル-シロキサンコポリマーの調製において有用なメルカプト官能シリコーン巨大分子連鎖移動剤の式を下記に示す：



式中、全ての成分は前述の通りであり、そしてここで R_1 はアルキル、アリール、アルカール、アルコキシ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、フルオロアルキル、水素及び-ZSH(ここでZは二価の連結基である)より成る群から選ばれる同一又は異なりうる成分である。有用な二価の連結基には、限定することなく、下記のものが含まれる： C_1 、 C_2 、アルキレン、アルカール、アリーレン及びアルコキシアルキレン。好ましくは、Zはメチレン及びプロピレンより成る群から選ばれる。

R_1 は-ZSH基を含んで成らず、 R_2 は好ましくは C_1 、アルキル又はフルオロアルキル、及びフェニルより成る群から選ばれる。最も好ましくは、 R_2 はメチル基を含んで成る。

R_3 は同一又は異なりうる一価の成分であり、そしてアルキル、アリール、アルカール、アルコキシ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、フルオロアルキル、水素及び-ZSH(ここでZは二価の連結基である)より成る群から選ばれる。

R_4 は-ZSH基を含んで成らず、 R_5 は好ましくは C_1 、アルキル又はフルオロアルキル及びフェニルより成る群から選ばれる。 R_5

が-ZSH基を含んで成らないとき、 R_5 はメチル基を含んで成ることが最も好ましい。

上記の構造式において、 n は5以上の整数である。好ましくは、 n は約150～約20,000に範囲する分子量を有するシリコーンセグメントを供するように約10～約270に範囲する整数である。最も好ましくは、 n は低めのメルカプト官能基、対、メルカプト官能シリコーン化合物の比を有するメルカプト官能化合物を供するよう、約3,000～約20,000に範囲する分子量を有するシリコーンセグメントを供するために約40～約270に範囲する整数である。 x 及び q は0～3の整数であり、ここで下記の少なくとも一が真である：

q は少なくとも1の整数であり； x は少なくとも1の整数である； R_1 は少なくとも1の-ZSH成分を含んで成る；又は R_2 が少なくとも1の-ZSH成分を含んで成る。

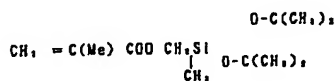
メルカプト官能シリコーン化合物上のメルカプト官能基の数は変わりうる。本明細書を用いている「メルカプト官能基」は-ZSH、-R₁SH及び-R₂SHを意味し、ここでZ、 R_1 、 R_2 は先に定義の通りである。メルカプト官能基の重量、対、このメルカプト官能シリコーン化合物の総重量の比は、約0.5：99.5～約15：85に範囲しうる。好ましくは、メルカプト官能基、対、メルカプト官能シリコーン化合物の重量比は、多すぎるメルカプト官能基を導入することなく非常に低レベルの遊離シリコーンを有するビニル-シロキサンコポリマーを供するよう約2：98～約10：90に範囲する。メルカプト官能基、対、メルカプト官能シリコーン化合物の比が高すぎると、所望される性質、例えば所望されるメーキャップ化粧品における感覚及びヘアケア化粧品における柔軟な肌ざわりが失われるであろう。メルカプト官能基、対、メルカプト官能シリコーン化合物の比が低すぎると、所望される性質、例えばヘアケア製剤におけるス

タイル保持特性が得られないことがある。

本発明において有用なメルカプト官能シリコン化合物は任意の公知の方法、例えば (1) 1又は複数のメルカプト置換炭化水素基を有するオルガノアルコキシランとメルカプト基を有さないアルコキシランとの混合物の同時加水分解-縮合、(2) 1又は複数のメルカプト置換炭化水素基を有するオルガノアルコキシランと、環状オルガノポリシロキサン又はメルカプト基を有さないシラノール末端型ジオルガノポリシロキサンとの反応、(3) 1又は複数のメルカプト置換炭化水素基を有する環状又は直鎖オルガノポリシロキサンと、メルカプト基を有さない環状又は直鎖オルガノポリシロキサンとの平衡反応、(4) 1又は複数の求核基、例えばアミノアルキルを有するオルガノポリシロキサンと、求電子試薬、例えば3-メルカプトプロピオン酸との、メルカプト誘導オルガノポリシロキサンを得るための反応、及び(5) 1又は複数の求電子基、例えばハロアルキルを有するオルガノポリシロキサンと求核試薬、例えばアルカリ金属スルフィドとの、メルカプト誘導オルガノポリシロキサンを得るための反応、によって調製できる。

米国特許第4,238,393号、米国特許第4,046,785号；米国特許第4,783,480号；米国特許第5,032,480号；及びカナダ特許第1,233,280号はメルカプトシリコン化合物の調製を述べている。

グラフトビニル-シリコンコポリマーを形成するには、メルカプト官能シリコン化合物の少なくとも1つのメルカプト官能基がシリコンセグメント内の硅素原子に結合していなくてはならない。従って、メルカプト官能シリコン化合物のR₁基又はR₂基の少なくとも一方が、末端硅素原子に結合している任意のメルカプト官能基の存在にかかわらず、ビニル-シリコングラフトコポリマーを形成するために-ZSHを含んで成らなければならない。



である。

これらのシランは、式Cl-G-SiR_a(Q)_{3-a}の中間体と、式CH₂=C(R')COOHの有機酸との反応により調製される。この反応は好適には有機系非プロトン溶媒、例えばN-メチルピロリドン-2、N-ジメチルホルムアミドの中で、且つHClアクセプター、例えばトリエチルアミンの存在下で行われる。有機酸の代わりに、そのアルカリ金属塩を使用してよい。この場合、反応混合物の中でHClアクセプターを使用する必要はない。これらのシランはシリコン市販で容易に入手できる。これらのシランは所望されるとき、重合の際に0.01%~20%、そして好ましくは0.05%~10%で利用される。

開始方法

フリーラジカルを形成するための開始剤の均一分解は熱エネルギー（熱分解）、光エネルギー（光分解）又は適当な触媒の添加により誘発される。「無開始剤」重合は電気的に、又は電離線への暴露によって誘発することもできる。

熱分解中の開始剤の分解速度は開始剤の化学的性質、反応温度及び（あるとしたら）使用した溶媒に依存する。

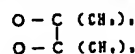
光分解中の開始剤の分解速度は主に開始剤の化学的性質、並びに放射線の強度及び波長に依存する。

光エネルギーは、低強度紫外光ブラックランプライト、中圧水銀アークランプ及び殺菌水銀ランプを含む可視又は紫外光源により、開始剤の均一分解を誘発するために供給する。

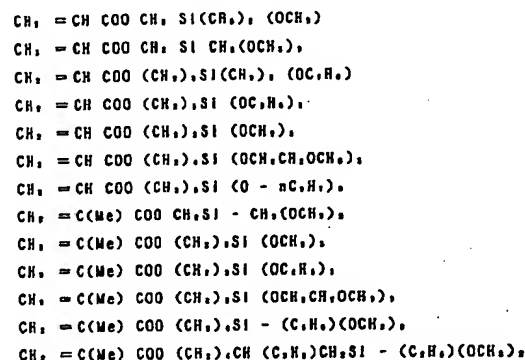
好適な光エネルギー源の選択は選定した光開始剤に依存するであ

重合性シラン

重合性シランは一般式D(G)SiR_a(Q)_{3-a}を有するアクリルオキシアルキル-アルコキシシランであり、ここで記号Dは基CH₂=C(R')-COO-を表わす。記号Rは同一又は異なるものであってよく、メチル、エチル、n-プロピル、ビニル又はフェニル基を表わす。記号R'は水素原子又はメチル基を表わし、記号Qは同一又は異なるものであってよく、メチル、エチル、n-プロピル、ビニル又はフェニル基を表わし、そして記号Qの任意の2つは一緒になって次の式の基を表わしうる：



記号Gは1~8個の炭素原子を有する直鎖又は枝分れ鎖のアルキレンを表わし、そして記号aは0~2の値を表わす。シランの代表例は



らう。

開始剤の分解は適当な触媒を利用することによっても成し遂げられる。触媒誘発型開始剤分解は、還元-酸化（レドックス）反応をもたらしめる電子移動機構を包括する。開始剤、例えばペルオキシド及びヒドロペルオキシドがこの種の分解にとってより感受性である。

開始剤の均一分解を誘発するうえで有用な触媒には、限定することなく、下記が含まれる：ペルオキシド又はヒドロペルオキシド開始剤との組合せで用いられるアミン及び金属イオン；並びにパースルフェート開始剤と組合せて用いられるビスルファイト又はメルカプト化合物。

開始の好適な方法は、標準の反応槽の中で容易に利用される熱分解を含んで成る。熱分解は反応速度及び発熱のコントロールのし易さも供する。

開始剤

本発明の重合方法において有用な開始剤は当業者によく知られ、そしてMacromolecules第2巻、第2版、第20及び21章、H. G. Elias, Plenum Press, 1984, New Yorkに詳細されている。本発明の方法における使用にとって有用な熱開始剤には、限定することなく、下記のものが含まれる：アゾ化合物、例えば2, 2'-アゾビス-（イブチロニトリル）、ジメチル-2, 2'-アゾビス-イソブチレート、アゾビス-（ジフェニルメタン）、4, 4'-アゾビス-（4-シアノペンタノン酸）；ペルオキシド、例えばベンゾイルペルオキシド、キュミルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、グルタル酸ペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、過酸化水素、ヒドロキシペルオキシド、例えばtert-ブチルヒドロペルオキシド、

及びクメンヒドロペルオキシド；過酸、例えば過酢酸及び過安息香酸、過硫酸カリウム；並びに過エステル、例えば過炭酸ジイソプロピル。

一定のこれらの開始剤（特にペルオキシド、ヒドロペルオキシド、過酸及び過エステル）は熱ではなく、適当な触媒の添加により分解へと誘発できる。この開始のレッドクス法はBliss、第20章に記載されている。

有用な光化学開始剤には、限定することなく、ベンゾインエーテル、例えばジエトキシアセトフェノン、オキシミノネトン、アシルホスフィンオキシド、シアリールケトン、例えばベンゾフェノン、並びに2-イソプロピルチオキサントン、ベンジル及びキノリン誘導、並びに3-ケトクマリンが含まれ、S. P. Pappas, J. Rad, Cur., 1987年7月、頁8に記載されている。

好ましくは、使用する開始剤は、溶解性及び反応速度の制御の理由のため、熱分解型アゾ又はペルオキシド化合物を含んで成る。最も好ましくは、使用する開始剤は費用及び適切な分解温度の理由のために、2, 2'-アゾビス（イソプロピロニトリル）を含んで成る。

溶媒

溶媒の利用は本重合方法においては任意である。好ましくは、溶媒は反応の際に、効率的な攪拌及び熱伝導を可能とするような粘度を下げる理由で使用する。フリーラジカル重合において使用する有機溶媒は、反応体に対して不活性であり、且つ反応に何ら有害な影響を及ぼさないであろう任意の有機液体でありうる。

適切な溶媒には、限定することなく、エステル、例えばエチルアセテート及びブチルアセテート；ケトン、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトン、及びアセトン；アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール

ル及びブタノール；並びに上述の溶媒の2種以上の組合せが含まれる。

その他の溶媒も有用である。脂肪族及び芳香族炭化水素は非常によく利用することができるが、時折り、それらは溶液からのビニルポリマーセグメントの沈殿を招いてしまい、非水性分散重をもたらし、かかる炭化水素溶媒は、最終ポリマーの分子量における良好な制御を供するその他の極性溶媒と混合したときにより有用となる。

常圧において280℃以下の沸点及び100 cSt以下の粘度を有する線形、環式又は枝分れ構造の低粘度シリコン油、例えば低重合度を有するポリジメチルポリシロキサン、オクタメチルシクロトラシロキサン（D₄）、デカメチルペンタシクロトラシロキサン（D₅）、フェニルペンタメチルシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、フェニルペンタメチルシロキサン等が非常によく利用できうる。ヘキサメチルシクロトリシロキサン（D₃）は上記の混合物の中に少量で存在してよいが、しかし一般にはそれは室温で固体であるため、コポリマーを溶解するのに有用でない。

溶媒は、もしフリーラジカル重合において使用するなら、約-10℃〜約50℃の温度域において液体であり、フリーラジカルを形成せしめる開始剤を分離させるのに用いるエネルギー源又は触媒の妨げとならず、反応体及び生成物に対して不活性であり、更には反応に何ら有害な影響を及ぼさない任意の物質であってよい。使用するなら、溶媒の量は、迅速な反応時間並びに適当な生成物粘度において高分子量ポリマーを得る理由のために、反応体と溶媒との総重量に基づいて約40〜約65重量%の範囲で利用する。

重合を溶媒抜きで行うなら、ビニルモノマーのフリーラジカル的重合性混合物及びメルカプト官能シリコンは、メルカプト官能シ

リコン、開始剤及びモノマー間での所望の反応を可能とするよう、反応中にわたって均質でありつづけるべきである。

重合の方法

使用するフリーラジカル的重合性モノマー、開始剤、メルカプト官能シリコン化合物及び任意の溶媒を適当な容器の中に入れる。しかしながら、他方、所望するならば、これらのモノマーは、それらの一定のものを、及び/又はそれらの一部の量を重合反応物に個別に添加するようにして利用することもできる。光分解を開始剤の分解のために行うなら、使用する反応体及び任意の溶媒をエネルギー源-透過性容器の中に入れ、そしてその中でエネルギー源に受ける。もしエネルギー源が紫外光線なら、適当な紫外光透過性容器を使用する。

開始剤を分解するために熱分解を使用するなら、使用する反応体及び任意の溶媒を適当なガラス又は金属反応槽に入れ、そしてその中で熱エネルギー源に受ける。開始剤を分解するのに触媒を使用するなら、ガラス又は金属反応槽も使用してよい。

この反応は好ましくは、エネルギー源に対する反応体の均一な暴露を可能とするよう、攪拌付きの容器の中で行う。ほとんどの反応はバッチプロセスを採用することにより行われるが、連続式重合工程において同一の技術を利用することが可能である。

1〜40時間の程度に基づく反応時間が典型的であり、採用する溶媒の種類及び量、供給する温度又は光分解エネルギー、並びにフリーラジカル的重合性モノマーの種類に応じる。

ブロック又はグラフトコポリマーは必要又は所望なとき、物理的性質の最適化のために相溶性改質剤と混合してよい。かかる改質剤の使用は当業界に一般的である。例えば、顔料、充填剤、安定剤又は様々なポリマー性添加剤の如きの材料を含ませることが所望され

うる。

ビニル-シリコンコポリマーは標準の手順、例えば溶媒のエバポレーション、重合後の適当な有機溶媒、例えばメタノール、ヘキササン等への沈殿によって回収できうる。標準の抽出技術も所望するならば利用できうる。ポリマーは、溶媒交換プロセス、例えば高めの沸点の溶媒を加え、次いで低めの沸点の溶媒を蒸留することにより、又は当業界によく知られる共沸蒸留により、別々の溶媒に入れることもできる。

水性（waterborne）コーティングもKantnerらの米国特許第5,032,460号に開示の方法に従って調製できうる。

水性塗布にとって適当なビニル-シリコンコポリマーは、ビニルポリマー性ブロックもしくはセグメントを含むもの、又は中性によりイオン性官能基をもたず酸性的もしくは塩基性官能基を含むもののいづれかである。これらの一定のポリマーは中和技法によって水分散性製剤、特にビニルセグメントの中に酸性又は塩基性官能基を含むようなコポリマーを得るよう改質される。

酸性官能基を含むコポリマーは酸性モノマーをビニルブロック又はセグメントの中に共重合することによって得られる適当な酸性モノマーにはカルボン酸官能基を含むもの、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等；スルホン酸官能基を含むもの、例えば2-スルホエチルメタクリレート；及びホスホン酸官能基を含むものが挙げられる。

塩基性官能基を含むコポリマーは塩基性モノマーをビニルブロック又はセグメントへと共重合することにより得られる。適当な塩基性モノマーには、アミン官能基、例えばビニルピリジン、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルアクリレ-

ト、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート及びN-ブチルアミノエチルメタクリレートを含むものが挙げられる。

好適な酸性モノマーにはアクリル酸及びメタクリル酸が含まれる。好適な塩基性モノマーにはN、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート及びN、N-ジメチルアミノエチルアクリレートが含まれる。

水相溶性又は分注性を進めしめるため、コポリマー中に一定の最少イオン含有量が要求される。その正確な量は所定のポリマー配合、重合シリコンセグメントの分子量、及び個々のコポリマーのその他の特徴により変わる。イオンの分子量として、イオン基の重量が最も単純な構造、例えばそのイオン基が由来するモノマーとそれを中和するのに使用した塩基又は酸とのそれのみを包括するものとして考慮したとき、一般に約2重量%の最少イオン含有量が安定な分散体をもたらしめるであろう。好適なコポリマーは約4%以上のイオン含有量を含む。

これらのビニル-シリコンコポリマーは、スキンケア製品、例えば化粧品他に、様々な製品、例えばインク受容体、熱可塑性樹脂、モールド制剤、うどん粉防汚剤、防虫剤、耐腐蝕物質、柔軟剤、選択透過膜、布帛プロテクター、生地トリートメント、ペイント及びワニス、例えば塗ペイント、自動車ペイント等への添加剤、船舶防汚剤、並びに金属コーティング等にも使用できる。本発明に従い、これらのコポリマーは肌に直接に使用しない様々なその他のタイプ洗浄用製品を処方するのにも利用できる。かかる製品の例はシャワー部所のための洗浄用製品、例えばハード面クリーナー、ランドリー用製品、皿洗い用製品等であり、かかるもの表面に滑らかで、光沢のあり、そして水忌避性の特性を授ける。

本発明において、比較的ハードゲルからソフトゲルに範囲する様々な固形性を有する固形ゲル製剤が、コポリマーと低粘性シリコン油との比率、又はビニル類の長さ、シリコン類の長さ及び/又はコポリマー中のシリコンの量を定めることによって製造できる。ビニル-シリコンコポリマーの比率を高めるか、又は大量のメチルメタクリレートのコポリマーのビニル類の中に導入せしめる、と、融れるのに適当な固形性を有する固形ゲルが得られる。他方、軟質で柔軟なゲル製剤は、大量のブチルアクリレート又は2-エチルヘキサアクリレートをコポリマーのビニル類に導入することによって製造できる。

このようにして調製した固形ゲル製剤は軟質、安定、滑らか、そして新鮮な感触を使用の際に与える。成分として固形ゲル製剤を使用することにより、優れた固形ゲルの特徴が完全に発揮される非常に有用な化粧品製剤が製造できる。かかる化粧品には顔、手及び足に利用するための基礎化粧品、例えばクリーム、エマルジョン等；ヘア化粧品、例えばヘアトリートメント剤等；メーキャップ化粧品、例えばファンデーション、ルージュ、フェースパウダー、リップスティック、アイライナー、アイシャドウ、マスカラ等；プロテクティブ化粧品、例えば昆蟲忌避剤、サンスクリーンローション/クリーム等；並びにパーソナルケア/パーソナル衛生製品、例えばトウスペーススト、デオドラント、制汗剤等が含まれる。本発明のゲル製剤を適用すべき化粧品の種類はこれらのものに限定されない。

化粧品製剤に含まれるべき固形ゲルの量は1~100重量%の範囲において、その化粧品製剤が目的としている使用に依存して決定される。固形ゲルのみの利用が本発明の目的を達しめよう。

本ゲル製剤は少量の部分的に架橋したビニル-シリコンコポリ

ビニル-シリコンコポリマーを含む化粧品製剤

低粘性シリコン油を安定なゲル製剤を供するようにコポリマーに含ませてよい。使用する低粘性シリコン油のタイプについての特定の制限はない。100 cSt以下、好ましくは2~20cStの粘度を有する任意のシリコン油が適切に使用できる。大量の高粘性シリコン油の使用はシリコン油及びビニル-シリコンコポリマーの相互の溶解性を低めうる。このことは、油性の感触をもたらす、そして得られる製品の使用における感触を損う傾向にある。低粘性シリコン油の例には低重合度ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等が含まれる。必要なら、2種以上の低粘性シリコン油を組合せて使用してよい。上記のタイプのシリコン油が低粘性シリコン油として、独立で、又は組合せて使用できる。含ませるのに所望される範囲は30~94.8重量%である。

化粧品、身体衛生及びパーソナルケア製品において有用な本発明のゲル状製剤は、ビニル-シリコンコポリマーと低粘性シリコン油とを配合し、そしてその混合物を溶解するように加熱することによって；又は成分を揮発性有機溶媒の中に溶解し、そしてこの溶液に低粘性シリコン油を加え、次いでこの揮発性有機溶媒を除くことによって；又は重合を低粘性シリコン油の中で行うことによって、調製される。ビニル-シリコンコポリマー、対、低粘性シリコン油の比はコポリマーのタイプに応じて変わる。通常、ビニル-シリコンコポリマー、対、低粘性シリコン油の重量比は5:95~70:30であり、10:80~40:60の範囲が好ましい。低粘性シリコン油の量がコポリマーと比べて多すぎると、得られるゲル製剤は流動性となりすぎてしまい、許容されない固形性を有するゲル製剤が得られてしまう。他方、コポリマーの量が多すぎると、軟質で柔軟なゲル製剤が得られない。

マー又は部分的に架橋したオルガノポリシロキサンポリマー性化合物を含んで成りうる。化粧品製剤の中に含ませるとき、これらのポリマーは滑らかで新鮮な使用感触を供する。5~80重量%のビニル-シリコンコポリマー、30~90.8重量%の低粘性シリコン油及び0.2~40重量%の部分架橋化オルガノポリシロキサンを含んで成るゲル製剤が化粧品製剤の中に含ませるのに特に有用である。5~60重量%の量のビニル-シリコンコポリマーが好ましく、なぜなら意図する効果は5重量%未満では得られず、そして80重量%を超えると化粧品製剤は硬質となりすぎてしまう。所望するなら、部分架橋したオルガノポリシロキサンポリマー性化合物は、このビニル-シリコンコポリマー、低粘性シリコン油及び部分架橋したオルガノポリシロキサンポリマー性化合物を単純に配合することによってゲル製剤に含ませることができる。他の方法は、ゲル製剤をビニル-シリコンコポリマー及び低粘性シリコン油から、並びにゲル製剤を部分架橋したオルガノポリシロキサンポリマー性化合物及び低粘性シリコン油から調製し、そしてこの2つのゲル製剤を配合することにある。この後者の方法は、3種の成分を同時に配合することによって製造したものに由来する種々の特徴を有するゲル製剤を供しうる。詳しくは、かかるゲル製剤はより多量のシリコン油をより安定な状況で含む。このことは、優れた滑らかさ及び新鮮さ、並びに経時的なより良い安定性を有する化粧品製剤をもたらす。このゲル製剤は、化粧品及びパーソナルケア製剤の総重量に基づき、2~100重量%の量で含ませてよい。

ビニル-シリコンコポリマーは優れた膜形成能力を有する。従って、これらのコポリマーを含ませる化粧品及びパーソナルケア製剤は優れた耐力水、耐油力及び化粧品膜に要求されるその他の特徴を発揮する膜を供する。爪に適用するための化粧品製剤、例えばネ

ールエナメルを例として考えると、かかる化粧品製剤はこのビニル-シリコンコポリマーを低沸点油又は揮発性溶媒の中に溶かすことにより調製できうる。このようにして調製した化粧品製剤は塗布して直ちに一種の膜を供する。ここで使用する低沸点油には常圧で260℃未満の沸点を有する揮発性炭化水素油が含まれる。炭化水素のタイプの特定の制限はない。化粧品に通常利用されているあらゆるタイプが使用できうる。揮発性溶媒の例には、エチルアセテート、ブチルアセテート、アセトン、トルエン、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、n-プロピルアルコール、1, 2-プロピレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノール、等が含まれる。その他のタイプの低沸点油は、常圧で260℃未満の沸点及び10cSt未満の粘度を有する揮発性の、線形、環状又は枝分れシリコン油、例えば低重合度のポリジメチルシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D₄)、デカメチルシクロペンタシロキサン(D₅)、フェニルペンタメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、フェニルペンタメチルジシロキサン等である。化粧品製剤に含ませるべきビニル-シリコンコポリマーの量は通常0.03~70重量%、そして好ましくは0.2~30重量%である。コポリマーの量が少なすぎると、この化粧品製剤により供される膜は薄すぎてその意図する効果が発揮されないことがある。他方、コポリマーを含ませすぎるとは、塗布しにくい高粘性製品をもたらす、そしてこわばった感触を与える。慣用の化粧品により供される膜の特徴は、摩擦、フタル酸誘導体又はアルキド樹脂の添加により調節される。しかしながら、本発明の化粧品及びパーソナルケア製剤においては、かかる特徴はコポリマー中のアクリル系類組成及び/又はシリコン類の当量/分子量を調節することによって調節できうる。例えば、硬質膜は大量のモノマー、例えばメチルメタクリレート、1-ブチル(メ

タ)アクリレート、インブチルメタクリレート等をアクリル系類の中に導入することによって提供でき、一方、軟質膜は、より多量のブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートもしくはメルカプト官能シリコン；又はそれらの組合せを使用することによって提供できる。

非水性型プロテクティブ又はメーキャップ化粧品、例えば昆虫忌避クリーム、サンスクリーンクリーム、アイライナー、マスカラ等は、ビニル-シリコンコポリマーを上述の揮発性炭化水素油又は揮発性シリコン油の中に溶かすことによって製造できうる。この揮発性成分は、このタイプのメーキャップ化粧品を対象物に塗布したときに蒸発し、これによって一様な膜が供される。かかるメーキャップ化粧品製剤の中に含ませるコポリマーの量は通常0.01~85重量%、そして好ましくは0.5~35重量%である。コポリマーの量が少なすぎると、一様な膜は供されず、それ故意図する効果は適切に供されない。ただしこれはその他の成分、例えばワックス又は顔料に依存するであろう。コポリマーの量が多すぎると、その粘度は、その製品の利用性が損われるほど高くなってしまふ。

プロテクティブ及びメーキャップ化粧品製剤は、本発明のビニル-シリコンコポリマー、低沸点油、化粧品材料、及びアルカリ性条件のもとで粘性が高まるタイプのポリアクリル系エマルジョンを利用することによっても製造できうる。かかる化粧品製剤は、向上した耐水力を有し、且つ塗布後の厚膜感覚を供する均質な膜を提供する。

パーソナル衛生及びパーソナルケア製品、例えばデオドラント、制汗剤、トウズベースト等も、本発明のビニル-シリコンコポリマー、低沸点油及びその他の必須の成分を用いて調製することができる。かかる化粧品製剤は向上した耐水力及び細菌の付着のしに

くさをその表層に供し、これによって鮮やかな感覚を供する。トウズベーストの場合においては歯にしみがほとんど又は全く認められない。

常圧で260℃未満の沸点を有する上述の揮発性炭化水素又はシリコン油は低沸点油として使用できる。それらは独立して、又は混合物として使用できうる。メーキャップ化粧品の中でのそれらの量は2~70重量%、そして好ましくは5~40重量%である。低沸点油はコポリマーの溶媒として機能する。これは化粧品膜の広がり及び寿命の促進において重要な役割を果たす。

本メーキャップ化粧品製剤において用いる化粧品粉末材料に特定の制限はない。それはボディ顔料、無機白色顔料、無機着色顔料、有機顔料、有機粉末、真珠箔、等であってよい。特定の例は、タルク、ミカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウムマグネシウム、シリカ、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化赤鉄、酸化黄鉄、酸化黒鉄、ウルトラマリンブルー、タール顔料、ナイロン粉末、ポリエチレン粉末、メタクリレート粉末、ポリスチレン粉末、ポリテトラフルオロエチレン粉末、絹粉末、結晶セルロース、デンプン、チタン化ミカ、酸化鉄チタン化ミカ、ビスマスオキシクロリド等である。これらの化粧品粉末は油状試薬、例えばシリコン等による表面処理後に使用されうる。それらは独立して使用するか、又は2種以上のそれを組合せて使用してよい。

メーキャップ化粧品製剤によって使用する化粧品粉末材料の量は、限定することなく、その意図なる用途又は目的に依存して決定できうる。通常、5~40重量%の量が好ましい。

アルカリ性条件のもとで化粧品製剤の粘度を高めるタイプのポリアクリル系エマルジョンはアクリル酸又はメタクリル酸のホモポリマー、そのコポリマー、及び部分架橋したアクリル酸ポリマーであ

る。それらはアルカリで中和されたときに化粧品製剤の粘度を高める。これらの化粧品エマルジョンは独立して使用するか、又は2種以上のそれらを組合せて使用してよい。本発明の化粧品製剤の中に含ませるべきこの組成物の量は1~10重量%である。この範囲内で、このエマルジョン成分は、水性相における低沸点油の中で、このビニル-シリコングラフトコポリマーの溶液を均質に分散させることができる。もしその量が1重量%未満であるなら、その分散は不十分でしかならず、不適当な粘度を有する製品がもたらされる。他方、その量が10重量%を超えると、その製品は簡単に塗布するには粘性でありすぎてしまふ。化粧品のために一般に使用されている任意のアルカリ性物質が、ポリアクリル系エマルジョンを中和するのに、及びその粘度を高めるのに利用できる。適当な例は無機アルカリ類、例えば水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム、塩基性アミノ酸、例えばL-アルギニン、アミン、例えばトリエタノールアミン及びアンモニア等である。本化粧品製剤において用いるアルカリの量は、この化粧品製剤を調製するために用いるアルカリのタイプ及びポリアクリル系エマルジョンのタイプを考慮して決定される。通常、0.03~2.5重量%が好適な量である。アルカリは、例えば水に溶かして、又はそれをポリアクリル系エマルジョンと直接混合して加える。しかしながら、アルカリの添加の方法はこれらに限定されない。

本化粧品製剤は水中油(o/w)タイプエマルジョン又は油中水(w/o)タイプエマルジョンでありうる。o/w及びw/oタイプエマルジョン化粧品製剤は、このコポリマー及び低沸点油を特定の比率で用いることによって調製できうる。これらのエマルジョン化粧品製剤は油状の感覚を与えることなく肌で滑らかな広がり性を示し、且つ塗布により優れた水忌避性を供する。これらは良好な経

時的安定性も有する。1又は数種のタイプのコポリマーを使用し、そしてこのようなエマルジョンの中に含ませてよい。

本発明の非水性タイプメーキャップ化粧品製剤は慣用の方法に従って上記の成分を配合することによって調製でき、そして様々な形態、例えばクリーム、及び化粧品材料が均質に分散しているか又は沈殿している液体へと製造される。この化粧品製剤はファンデーション、アイシャドウ、ルージュ、フェースパウダー等に適用される。

水中油タイプエマルジョン化粧品製剤は、1〜40重量%のコポリマーと2〜60重量%の低沸点油とを含んで成る1〜50重量%の油状成分混合物を含んで成り、ここでこの全油状成分混合物中のビニルシリコンコポリマーと低沸点油との総量は50〜100重量%である。このビニルシリコンコポリマーはo/wタイプエマルジョン化粧品製剤により保有されている高い水忌避性において重要な役割を果たしている。油状成分混合物中のこのコポリマーの量は1〜40重量%の範囲にある。1重量%未満はこのエマルジョン化粧品製剤において十分な水忌避特性を供しない。この混合物中での40重量%を超えるコポリマーの量は得られるエマルジョン化粧品製剤の粘度を高める。これは肌へのエマルジョン化粧品製剤の塗布のし易さに影響し、且つ肌に油状の感触を与える。上述の低沸点油はo/wタイプエマルジョン化粧品製剤を製造するために油状成分混合物に使用できうる。これらは独立して使用するか、又は2種以上のこれらを組合せて使用してよい。この低沸点油はこのコポリマーを溶かし、これにより均質な油相を供する。このエマルジョン化粧品製剤の塗布後、それは蒸発して肌に良好な化粧膜を残す。油状成分混合物中の低沸点油の量はコポリマーの量及びその他の要因を考慮して適宜決定できる。通常、その好適な量は2〜60重量%である。

水中油タイプエマルジョン化粧品製剤は慣用の方法に従って油相及び水相を乳化することにより調製できうる。それはクリーム、ローション等に仕上げるができる。

ビニルシリコングラフトコポリマー、低粘性シリコン油及び/又は低沸点油、並びに化粧品粉末材料を含んで成るメーキャップ化粧品製剤は本発明のもう一つの態様である。このメーキャップ化粧品製剤は優れた水忌避力、油忌避力及び耐水力を有する。これは使用に基づく良好な感触をもたらし、そしてそのメーキャップ効果は長期間持続する。

メーキャップ製剤は上述の成分を利用することによって容易に調製できうる。このタイプのメーキャップ化粧品製剤のうちで、0.03〜40重量%のビニルシリコングラフトコポリマー、1〜60重量%の低粘性シリコン油、5〜80重量%の揮発性炭化水素及び5〜50重量%の化粧品粉末材料を含んで成る非水性タイプメーキャップ化粧品製剤が好適な組成物である。これは優れた安定性、水又は汗耐久力を有し、使用に基づく良好な感触を与え、しかも向上した耐油性又は耐皮脂性及び耐磨耗性を保有する。

このビニルシリコングラフトコポリマーは化粧品製剤の中に0.03〜40重量%の量で含まれる。もし0.03重量%未満なら、意図する効果は得ることができない。もし40重量%より大なら、生成される化粧膜は厚い感触を供する。

上述の低粘性シリコン油は1〜60重量%の量で使用できうる。もし低沸点シリコン油の量が1重量%未満なら、その結果は不十分な軟質性の膜である。他方、60重量%を超える量では、メーキャップを塗布後に「定着」させるのに長い時間が必要とされる。多すぎるシリコン油を含む製剤から得られる化粧膜は使用者に不満足たる感触を与えるほど薄い。

もしその量が2重量%より少ないと、比較的多量のコポリマーが含まれている得られる化粧品製剤は劣った広がり性しか示さず、そして使用による油状の感触を与える。60重量%より大であると、エマルジョン化粧品製剤を定着させるのに長い時間が必要とされ、そしてその化粧品製剤はメーキャップ後に薄膜を残しがちとなる。この油状成分混合物中のビニルシリコンコポリマーと低沸点油との総量は5〜100重量%、そして好ましくは10〜80重量%である。もしその量が10重量%より少ないと、得られるエマルジョン化粧品組成物の使用に基づく水忌避性及び優れた感触は失われる。

本発明のエマルジョン化粧品製剤を製造するための油状成分混合物にとって使用できうるビニルシリコンコポリマー及び低沸点油以外の成分は、液状、半固形状又は固形状油でありうる。特定の例には、液状、ペースト状又は固形状炭化水素、例えば液状パラフィン、スクアラン等；ワックス、高級脂肪醇、高級アルコール、エステル、グリセリド、低及び高分子量シリコン油、等である。これらの油状成分は独立して使用するか、又は2種以上のこれらを組合せて使用してよい。それらはこのコポリマー及び低沸点油と一緒に均質な油相を形成する。これらは、コポリマーによる樹脂の形成において、その低沸点油が蒸発したときに可塑剤として機能もする。低粘性シリコン油を含む油状成分混合物が特に好ましい。化粧品製剤の安定性及び使用に基づく感触はかかる成分の混合物の使用によりめざましく助長される。

上記の成分を含んで成る油状成分混合物は本発明のo/wタイプエマルジョン化粧品製剤において5〜40重量%の量で使用する。もしその量が5重量%より少であるなら、十分な水忌避効果は得られない。他方、もしその量が40重量%より大なら、エマルジョン化粧品製剤の安定性は損われがちとなる。

化粧品製剤に用いたときの前述の揮発性炭化水素はよく溶解された状況にこのビニルシリコンコポリマーを維持する。化粧品製剤を肌に塗布した後、その溶媒は蒸発し、そして長期間持続する良好な化粧膜が形成される。この揮発性炭化水素は5〜80重量%の量で含まれることが所望される。もしその量が5重量%未満なら、製造される化粧品製剤は高めの粘度を有することとなり、そしてそれは塗布したときに肌の上によく広がらない。このことは均質な膜を形成のしにくさを招いてしまう。

この化粧品粉末材料はこの化粧品製剤の総重量の5〜50重量%の量で加える。その特定の量は化粧品製剤の意図する用途に依存する。

もう一つの態様として、本発明は、0.3〜30重量%のビニルシリコングラフトコポリマー、15〜75重量%の低粘性シリコン油及び/又は低沸点油、0.1〜10重量%の界面活性剤、並びに5〜70重量%の水を含んで成る油中水タイプエマルジョン化粧品製剤を提供する。この製剤において、ビニルシリコンコポリマーと低粘性シリコン油及び/又は低沸点油との総量は15〜60重量%である。このw/oタイプエマルジョン化粧品製剤は良好な経時的安定性を有し、優れた水忌避性を発揮する膜を供し、そして優れた使用に基づく感触を供する。1又は数種のタイプのビニルシリコンコポリマーを使用し、そしてw/oタイプエマルジョン化粧品製剤の中に0.3〜30重量%の量で含ませてよい。0.3重量%より少ない量は十分な意図する効果を供さない。コポリマーの量が30重量%を超えると、塗布したときに肌に重い感触を与える。更に、油状の感触は製品の利用価値を損う。

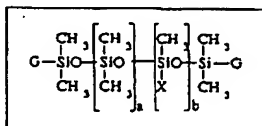
上述の低粘性シリコン油及び低沸点油はこのw/oタイプエマルジョン化粧品製剤に使用できうる。この低粘性シリコン油と低沸点油との総量は化粧品製剤の15〜60重量%である。この量が15重

量%より少ないと、そして特に低粘性シリコン油の量が少なすぎると、滑らかで水忌避性の特徴は効果的に発揮されないことがある。

上記に定義した成分の他に、化粧品にとって慣用的に使用されている合成又は天然化粧品油を、その油相の均質性に有害な影響を及ぼさない程度で含ませてよい。

このビニル-シリコンコポリマー、並びに低沸点シリコン油及び/又は低沸点油をw/oタイプエマルジョン化粧品製剤の中に全部で5~80重量%の量で含ませる。

水を化粧品製剤の油状成分の中に乳化させることのできるオキシアルキレン-改質化オルガノシロキサン型界面活性剤は任意の特別な拘束なしで追加成分として使用できうる。オキシアルキレン-改質化オルガノシロキサンにはポリエーテル改質化シリコン及びアルキル-ポリエーテル-改質化シリコンが含まれる。以下にオルガノシロキサンの例を示すが、それに限定しない。



ここで、Gは CH_3 、又は $\langle \text{CH}_3 \rangle$ 、 $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\langle \text{C}_2\text{H}_5 \rangle$ 、 R_a もしくは $\langle \text{OC}_2\text{H}_5 \rangle$ 、 $\langle \text{OC}_2\text{H}_5 \rangle$ 、 OR_b を表わし、ここでpは1~5であり、mは1~50であり、そしてnは0~30であり； R_a 及び R_b は水素原子、又は1~5個の炭素原子を有するアルキル基を表わし；xは CH_3 、 $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\langle \text{C}_2\text{H}_5 \rangle$ 、 R_a 又は $\langle \text{OC}_2\text{H}_5 \rangle$ 、 $\langle \text{OC}_2\text{H}_5 \rangle$ 、 OR_b を表わし、ここでp、m及びnは上記と同じ意味を有し；aは1~300、そして好ましくは1~30であり；そしてbは1~350、そして好ましくは1~50である。各G及びxは分子中、同一又は異な

う等々に使用できうる。このコポリマーを含ませるこのヘアーケア製品は任意の形態、例えば液体、クリーム、エマルジョン、ゲル等でありうる。それは公知の慣用の天然ポリマー、天然ポリマーの改質生成物又は合成ポリマーと組合せて用いてもよい。

本発明にかかるコポリマーを使用するヘアーケア製品には、ヘアーコンディショニング製剤、例えばシャンプー、リンス、ヘアーゲル、コンディショナー、例えばヘアトリートメントローション、コールドパーマウェーブローション等の、柔軟性、光沢、滑らかなくし通り、損傷から回復、整え易さ等を提供するもの、並びに所望のヘースタイルにヘアをセットするためのヘアーセット製剤、例えばエアゾルヘアスプレー、ポンプ式ヘアスプレー、フォーミングタイプヘアスプレー、ヘアーミスト、ヘアーセットローション、ヘアスタイリングジェル、ヘアーリキッド、ヘアークリーム、ヘアーオイル等が含まれる。

本発明の製剤は担体、又はかかる担体の混合物であって毛髪への適用に適するものも含んで成る。この担体はこの製剤の約0.5%~約99.5%、好ましくは約5.0%~約99.5%、そして最も好ましくは約10%~約90.0%で存在する。本明細書の「毛髪への適用に適する」とは、その担体が毛髪的美感に損傷もしくは悪い影響を与えないか、又は肌を刺激しないことを意味する。適切な溶媒の選択は使用すべき特定のポリマー、及び製剤化した製品が毛髪に残っているべきか（例えばヘアスプレー、ムース、トニック）又は使用後にすすぎ流すべきものであるか（例えばシャンプー、コンディショナー）にも依存するであろう。

ここで用いる担体は溶媒、及びヘアーケア製剤において慣用的に利用されているその他の担体又はビヒクル成分である。選ばれた溶媒は使用する特定のシリコンコポリマーを溶解又は分散すること

てよい。反復単位a及びbにより表わされる成分はランダム状態で存在してよい。

室温で液体又はペースト状であり、且つ水不溶性であるオルガノシロキサン界面活性剤が好ましい。特定の例はSilwet L-722及びL-7500（商標；Union Carbide Corporation）、シリコンKP-945界面活性剤（商標；信越化学（株））、シリコンSH-3772C界面活性剤（商標、東レシリコン（株））等である。かかるオキシアルキレン-改質化オルガノポリシロキサンは主鎖としてポリシロキサンを有するため、ビニル-シリコングラフトコポリマー、低沸点シリコン油及び低沸点油とのその相互溶解性は優れている。このことは、安定なエマルジョンの形成に貢献する。

0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%の量の界面活性剤をw/oタイプエマルジョン化粧品製剤に含ませる。もしその量が0.1重量%未満なら、十分な乳化効果は発揮されない。10重量%を超える量は得られる製品を重厚、且つ粘着質な感触にする傾向にある。

水は一の成分として5~89.9重量%の量で含ませる。

w/oタイプエマルジョン化粧品製剤の調製において、このビニル-シリコングラフトコポリマー、低粘性シリコン油及び/又は低沸点油を順に溶かす。そうでなければ、w/oタイプエマルジョン化粧品製の製造にとって慣用的に利用されているプロセスを本製剤の製造のために利用できうる。

ヘアーケア製剤

本明細書に記載のビニル-シリコンコポリマーはヘアーケア製品の中に、0.01~30重量%、そして好ましくは0.1~10重量%の量で、よく知られる製剤、例えばシャンプー、リンス、ヘアトリートメント製品、ヘアーセット製品、コールドパーマウェーブローシ

ン等々に使用できうる。このコポリマー中のモノマーの性質及び比率はそのコポリマーの極性及び溶解特性をほぼ決定する。このシリコンコポリマーは、モノマーの適当な選択によって、広範囲の溶媒との配合のためにデザインされうる。本発明において使用する適当な溶媒には、限定することなく、水；低級アルコール、例えばエタノール又はイソプロパノール；ヒドロアルコール性混合物；炭化水素、例えばイソブタン、ヘキサン、デカン又はアセトン；ハロゲン化炭化水素、例えばFreon（商標）フルオロカーボン；炭化水素エステル、例えばエチルアセテート及びジブチルフタレート；揮発性シリコン誘導体、特にシロキサン、例えばフェニルペンタメチルジシロキサン、メトキシプロピルヘプタメチルシクロトトラシロキサン、クロロプロピルペンタメチルジシロキサン、ヒドロキシプロピルペンタメチルジシロキサン、オクタメチルシクロトトラシロキサン、及びデカメチルシクロペンタシロキサン；並びにそれらの混合物が含まれる。かかる混合物の中に用いる溶媒は互いに対して混和性であっても非混和性であってもよい。

本発明に係るコポリマーはこのようなヘアーケア製品において、このようなヘアーケア製品に慣用的に使用されているアニオン、非イオン、カチオン及び両性ポリマー及びポリシロキサンポリマーの部分的もしくは総合的代替品として、又はそれらと組合せて使用される。

本発明に係るヘアーケア製剤は幅広い様々な製品タイプ、例えばムース、ジェル、ローション、トニック、スプレー、シャンプー及びコンディショナーへと処方されうる。かかる製品を処方するのに必要な追加成分は製品のタイプで変わり、そしてヘアーケア製品の当業者により日常的に選択されうる。

本発明のヘアーケア製剤は、本発明のヘアーコンディショニング

／スタイリング／保持の利点を供するように慣用的な方法で用いられる。使用方法は採用する製剤のタイプに依るが、しかし一般には毛髪へのこの製品の有効な量の適用を包括し、ここでその製品は毛髪からすすぎ洗されるか（シャンプー及び一定のコンディショニング製品の場合）、又は毛髪に残される（スプレー、ムース、ジェル又はトニック製品の場合）。有効な量とは、毛髪の長さ及びきめ、並びに使用する製品のタイプを考慮して、所望される毛髪のコンディショニング／スタイリング／保持の利点を供するのに十分な量を意味する。

本発明により供される化粧品製剤は幅広い様々な製品、例えば基礎化粧品、メーキャップ化粧品、毛髪化粧品等に適用できる。上記の成分の他に、化粧品のために慣用的に使用されている様々な成分を本発明の化粧品製剤に任意的に含ませてよく、その含ませ方は化粧品製剤の意図している効果を損わない程度にする。かかる任意的成分にはアルカリ金属せっけん、多価アルコール、高分子量化合物、防腐剤、アルカリ剤、UV吸収剤、酸化防止剤、タール誘導型着色剤、スクインブルーパー、保湿剤、香料等が含まれる。

本発明を下記の調製方法及び配合例により更に詳しく説明するが、本発明はそれらに限定されない。調製例における部数及びパーセンテージは重量で示す。配合例における部数及びパーセンテージは有効成分を基礎に重量で表わす。

実施例

例1～8は以下に記載の一般的方法により調製した。

250 mlの三口フラスコにマグネチックスターラー、コンデンサー、温度計、栓及び窒素入口を付けた。この反応装置に窒素をフラッシュした。所望のモノマー、溶媒及び開始剤の全てをフラスコに入れ、そして窒素をこの反応混合物の中に15分間吹き込んだ。重合

は、この反応混合物を所望の時間、所望の温度で、隔圧窒素のもとで熱することにより行った。溶媒の除去は固形ポリマーをもたらした。

例1～8に用いたメルカプト官能シリコーン化合物は5～10モル%の3-メルカプトプロピルメチルシロキサン単位を有する100～200センチストークの懸濁官能メルカプトポリジ-オルガノシロキサンであり、そしてHuls America, Inc(カタログ#850)より得た。

例 1

メルカプト官能シリコーン (PS850)、アクリル酸 (AA) 及び n-ブチルメタクリレート (NBW) を利用するコポリマーの調製

150 部のメチルエチルケトン (MEK) 中の30部のPS850、10部のAA及び60部のNBWの混合物に0.25部 (モノマー) の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応を60℃で18時間実施した。ポリマーを溶媒の蒸発により回収した。

例 2

メルカプト官能シリコーン (PS850)、アクリル酸 (AA) 及び t-ブチルアクリレート (TBA) を利用するコポリマーの調製

150 部のメチルエチルケトン (MEK) 中の20部のPS850、20部のAA及び80部のTBAの混合物に0.25部 (モノマー) の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応を60℃で18時間実施した。ポリマーを溶媒の蒸発により回収した。

例 3

メルカプト官能シリコーン (PS850)、エチルヘキシルメタクリレート (EHM) 及び i-ブチルメタクリレート (IBM) を利用するコポリマーの調製

150 部のメチルエチルケトン (MEK) 中の30部のPS850、30部のEHM及び40部のIBMの混合物に0.25部 (モノマー) の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応を60℃で18時間実施した。ポリマーを溶媒の蒸発により回収した。

例 4

メルカプト官能シリコーン (PS850)、N-ビニルピロリドン (NVP) 及び i-ブチルメタクリレート (IBM) を利用するコポリマーの調製

150 部のメチルエチルケトン (MEK) 中の30部のPS850、20部のNVP及び50部のIBMの混合物に0.25部 (モノマー) の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応を60℃で18時間実施した。ポリマーを溶媒の蒸発により回収した。

例 5

メルカプト官能シリコーン (PS850)、N, N-ジメチルアクリルアミド (DMA) 及び i-ブチルメタクリレート (IBM) を利用するコポリマーの調製

150 部のメチルエチルケトン (MEK) 中の25部のPS850、10部のDMA及び65部のIBMの混合物に0.25部 (モノマー) の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応を60℃で18時間実施した。ポリマーを溶媒の蒸発により回収した。

例 6

メルカプト官能シリコーン (PS850)、N, N-(ジメチルアミノ) エチルメタクリレート (DMAEMA) 及び i-ブチルメタクリレート (IBM) を利用するコポリマーの調製

150 部のメチルエチルケトン (MEK) 中の20部のPS850、10部のDMAEMA及び70部のIBMの混合物に0.25部 (モノマー) の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応を60℃で18時間実施した。ポリマーを溶媒の蒸発により回収した。

例 7

メルカプト官能シリコーン (PS850) 及び i-ブチルメタクリレート (IBM) を利用するコポリマーの調製

150 部のメチルエチルケトン (MEK) 中の30部のPS850及び70部のIBMの混合物に0.25部 (モノマー) の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応を60℃で18時間実施した。ポリマーを溶媒の蒸発により回収した。

例 8

メルカプト官能シリコーン (PS850) 及び i-ブチルアクリレート (TBA) を利用するコポリマーの調製

150 部のメチルエチルケトン (MEK) 中の20部のPS850及び80部のTBAの混合物に0.25部 (モノマー) の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応を60℃で18時間実施した。ポリマーを溶媒の蒸発により回収した。

例9～15は下記の通りの同一の一般的方法により調製した。

1602の細口ガラスボトルにモノマー、溶媒及び開始剤を加えた。

この反応溶液を、窒素ガスを5〜10分吹き込むことにより脱酸素した。次にこのボトルをホイルラインキャップでシールした。重合はAtlas Launder-O-Meter(商標)の中で24時間行った。

例9〜15に用いたメルカプト官能シリコーン化合物は、5〜10モル%の3-メルカプトプロピルメチルシロキサン単位を有する100〜200センチストークの懸濁官能メルカプトポリ-ジオルガノシロキサンであり、そして信越化学(株)より得た(カタログ#KF2001)。

例 9

メルカプト官能シリコーン(KF2001)及びメチルメタクリレート(MMA)を用いるコポリマーの調製

100部のエチルアセテート(EtOAc)中の10部のKF2001及び90部のMMAの混合物に、0.1部(モノマー)の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応は60℃で24時間行った。ポリマーは溶媒の蒸発により回収した。

例 10

メルカプト官能シリコーン(KF2001)及びエチルメタクリレート(EMA)を用いるコポリマーの調製

100部のエチルアセテート(EtOAc)中の10部のKF2001及び90部のEMAの混合物に、0.1部(モノマー)の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応は60℃で24時間行った。ポリマーは溶媒の蒸発により回収した。

例 11

メルカプト官能シリコーン(KF2001)及び1-ブチルアクリレート(TBA)を用いるコポリマーの調製

100部のエチルアセテート(EtOAc)中の10部のKF2001及び90部の

より回収した。

例 15

メルカプト官能シリコーン(KF2001)、1-ブチルメタクリレート及びN, N'-ジメチルアクリルアミド(DMA)を用いるコポリマーの調製

100部のエチルアセテート(EtOAc)中の10部のKF2001, 10部のDMA及び80部のIBNの混合物に、0.1部(モノマー)の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応は60℃で24時間行った。ポリマーは溶媒の蒸発により回収した。

下記のポリマー配合物を、ヘアークリーム製剤におけるその利用のために調製した。

配合物 # 1

例14において調製した5gのコポリマーを50mlの200ブルーフェエチルアルコールに溶かした。このポリマーを溶解した後、1.25g(酸に対して当量)の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)をそれに加えた。このようにして得られた配合物をF-1と呼ぶ。

配合物 # 2

例2において調製した6.4gのコポリマーを50mlの200ブルーフェエチルアルコールに溶かした。このポリマーを溶解した後、1.81g(酸に対して当量)のAMPをそれに加えた。このようにして得られた配合物をF-2と呼ぶ。

配合物 # 3

例8において調製した20gのコポリマーを100mlのイソプロパノール及び80gのオクタメチルシクロテトラシロキサン(D₄)の中に

TBAの混合物に、0.1部(モノマー)の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応は60℃で24時間行った。ポリマーは溶媒の蒸発により回収した。

例 12

メルカプト官能シリコーン(KF2001)及び1-ブチルメタクリレート(IBN)を用いるコポリマーの調製

100部のエチルアセテート(EtOAc)中の10部のKF2001及び90部のIBNの混合物に、0.1部(モノマー)の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応は60℃で24時間行った。ポリマーは溶媒の蒸発により回収した。

例 13

メルカプト官能シリコーン(KF2001)及びn-ブチルメタクリレート(NBM)を用いるコポリマーの調製

100部のエチルアセテート(EtOAc)中の10部のKF2001及び90部のNBMの混合物に、0.1部(モノマー)の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応は60℃で24時間行った。ポリマーは溶媒の蒸発により回収した。

例 14

メルカプト官能シリコーン(KF2001)、1-ブチルメタクリレート(IBN)及びアクリル酸(AA)を用いるコポリマーの調製

100部のエチルアセテート(EtOAc)中の10部のKF2001, 10部のAA及び80部のIBNの混合物に、0.1部(モノマー)の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を加えた。この溶液に窒素をバージし、そして反応は60℃で24時間行った。ポリマーは溶媒の蒸発に

ポレーター上で除去し、均質なゼリーであるゲル組成物を得た。この組成物は化粧品配合物において有用である。このようにして得られた配合物をF-3と呼ぶ。

配合物 # 4

例3において調製した20gのコポリマーを100mlのイソプロパノール及び80gのオクタメチルシクロテトラシロキサン(D₄)の中に

配合物 # 5

例7において調製した20gのコポリマーを100mlのイソプロパノール及び80gのオクタメチルシクロテトラシロキサン(D₄)の中に

例 16

本発明の代表的なフェースクリーム製剤を下記の処方を利用して調製した。

鉱物油	15.00
セチルアルコール	2.00
ラノリン	2.00
Arlacell 105 Emulsifier ¹	10.00
Tween 60 Surfactant ¹	1.00
グリセリン	8.00
オクタメチルシクロテトラシロキサン	10.00
例3のポリマー	2.00
水	52.00
	100.00

ICI Americasより入手可能。

例 17

本発明の代表的なネールポリッシュ製剤を下記の処方を利用して調製した。

D4	21.50
プロピレングリコール	2.00
Ethoxylan 50 ¹	1.00
SD-Alcohol 40 ¹	55.00
例4のポリマー	20.00
D & C Red #22	0.50
	100.00

Emery PCPGより入手可能。

¹SD Alcohol 40は、プルシン、プルシンスルフェート又はクアリンで変性させたエチルアルコール及びn-ブチルアルコールである。

例 18

本発明の代表的なリップグロス製剤を下記の処方を利用して調製した。

ナトリウムラウレス-7-スルフェート	16%
ラウロイルジエタノールアミド	2.0 %
F-1	0.5 %
DI 水	残り
	100 %

本製剤をシャンプーのために使用した場合、洗髪後の髪は滑らかなくし通りを有し、そして乾かした後の髪は優れた光沢及び輝き、並びに滑らかな感触を有していた。

例 22

本発明の代表的なシャンプー製剤を下記の処方を利用して調製した。

ナトリウムラウレス-7-スルフェート	16%
ラウロイルジエタノールアミド	2.0 %
F-2	0.5 %
DI 水	残り
	100 %

本製剤をシャンプーのために使用した場合、例16と同じ優れた効果が得られた。

例 23

本発明の代表的なリンス製剤を下記の処方を利用して調製した。

Varlquat 638	2.0 %
ラウロイルジエタノールアミド	2.0 %
F-2	0.5 %
DI 水	残り
	100 %

Varlquat 638は四級アンモニウム化合物であり、そしてSherex Chemical Company, Inc.より市販されている。

した。

ビーズワックス	25.00
Drakeol 7 Mineral oil ¹	20.00
イソプロピルミリステート	10.00
Penreco Snow Petroleum	20.00
F-5	25.00
	100.00

Penreco より入手可能。

例 19

本発明の代表的なスティックアイシャドウ製剤を下記の処方を利用して調製した。

F-5	85.00
フェニチルペンタメチルジシロキサン	5.00
着色顔料	4.50
チタン化ミカ	3.5
ミカ	2.00
	100.00

例 20

本発明の代表的なアフターシェーブローションを下記の処方を利用して調製した。

エタノール(無水)	91.00
水	5.00
F-2	2.00
フラグランス	適量

例 21

本発明の代表的なシャンプー製剤を下記の処方を利用して調製した。

本製剤をリンスのために使用した場合、すすぎ後の髪は滑らかなくし通りを有し、そして乾かした後の髪は優れた光沢及び輝きを有し、そして滑らかなくし通りとなるほど滑らかな感触を有していた。

例 24

本発明の代表的なリンス製剤を下記の処方を利用して調製した。

Varlquat 638	2.0 %
ラウロイルジエタノールアミド	2.0 %
シリコン油 (10,000 mol. wt.)	0.5 %
F-2	0.5 %
DI 水	残り
	100 %

Varlquat 638は四級アンモニウム化合物であり、そしてSherex Chemical Company, Inc.より市販されている。

この製剤を髪のリンスのために利用したとき、例18と同じ優れた効果が得られた。

例 25

本発明の代表的なリンス製剤を下記の処方を利用して調製した。

Varlquat 638	2.0 %
ラウロイルジエタノールアミド	2.0 %
F-1	0.5 %
DI 水	残り
	100 %

Varlquat 638は四級アンモニウム化合物であり、そしてSherex Chemical Company, Inc.より市販されている。

この製剤を髪のリンスのために利用したとき、例18と同じ優れた効果が得られた。

国際調査報告

US 9304422
SA 74281

This entry lists the patent family documents referred to in the patent document cited in the above-mentioned international search report.
The documents are as published in the European Patent Office (EPO) file.
The European Patent Office is an official body for their publication; they are merely given for the purpose of information. 12/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family document(s)	Publication date
EP-A-0412770	13-02-91	US-A- 4981903 AU-A- 5918990 CA-A- 2021570 JP-A- 3081311 US-A- 5021477	01-01-91 07-02-91 08-02-91 05-04-91 04-06-91
EP-A-0412710	13-02-91	US-A- 5106609 AU-A- 6015990 JP-A- 3218306 CN-A- 1056093	21-04-92 07-02-91 25-09-91 13-11-91
EP-A-0412704	13-02-91	AU-B- 624014 AU-A- 6015890 CA-A- 2022467 CN-A- 1045784 JP-A- 3128311	28-05-92 07-02-91 08-02-91 13-03-91 31-05-91
EP-A-0421588	10-04-91	US-A- 5032460 JP-A- 3088815 US-A- 5202190	16-07-91 15-04-91 13-04-93

For more details about this entry, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6 識別記号 庁内整理番号
A 61 K 7/48 9051-4C
7/50 9164-4C
C 08 L 51/08 L L U 7308-4J

F I

(72) 発明者 カマー, ラメシュ シー.
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427 (番地なし)

(72) 発明者 ミトラ, スマラジト
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,
セントポール, ポスト オフィス ボック
ス 33427 (番地なし)